

PCT/EP2004/011253

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 04 NOV 2004

WIPO

PCT



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 48 464.7

**Anmeldetag:** 14. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Formulierungen und ihre Verwendung bei der  
Kolorierung von Substraten

**IPC:** C 09 B, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Juli 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Stanschus

## Formulierungen und ihre Verwendung bei der Kolorierung von Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend

- 5 (A) mindestens ein Pigment in partikulärer Form, das nach einem Verfahren behandelt worden ist, welches die folgenden Schritte umfasst:
- (a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- 10 (b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium,
- (c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- 15 (d) Zufügen mindestens eines zweiten Comonomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Copolymerisation,
- und
- 20 (B) mindestens eine strahlungshärtbare Komponente.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Kolorierung von Substraten und kolorierte Substrate, hergestellt unter Verwendung von behandelten Pigmente in partikulärer Form in Gegenwart von strahlungshärtbaren Moleküle oder Molekülbau-

25 steinen.

An Farbmittelzubereitungen, die in moderne Verfahren der Kolorierung von Substraten wie beispielsweise Leder eingesetzt werden sollen, werden anspruchsvolle Anforderungen gestellt. Kolorierte Substrate sollen eine hohe Brillanz der Farben aufweisen, die Kolorierung soll dauerhaft sein, d.h. hohe Echtheiten aufweisen, wie beispielsweise Reibechtheit und Schweißechtheit. In einigen Fällen lässt sich jedoch die Brillanz bei Kolorierungen noch zu wünschen übrig. Dies gilt beispielsweise bei der Applizierung Bindemittel-haltiger Farbmittelzubereitungen, wenn man Trichromien zu erzeugen wünscht. Man beobachtet häufig eine Migration von Pigmenten nach der Applikation,

30 und das kann zu Farbunegalitäten führen. Auch beobachtet man gelegentlich unerwünschte Fettausschläge, die durch die Migration von Pigmenten begünstigt werden und zu Verfärbungen und Anschmutzungen führen. Weiterhin wird beobachtet, dass sich Mischfarben nicht oder nur schlecht erzeugen lassen und mit Pigmentmischungen kolorierte Substrate aufgrund des unterschiedlichen Migrationsverhaltens verschiedener Pigmente mit der Zeit ein ungleichmäßiges Aussehen bekommen. Außerdem lässt

35 sich in einigen Fällen die Haptik von bedruckten Substraten noch verbessern.

40

Besonders dauerhaft kolorierte Substrate erhält man, wenn man Pigmente im Anschluss an die eigentliche Kolorierung mit Hilfe eines Bindemittels fixiert und vernetzt, was man beispielsweise durch Hitzeeinwirkung, Sauerstoffeinwirkung oder durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung bewerkstelligen kann.

Es bestand also die Aufgabe, Formulierungen bereit zu stellen, die zur Kolorierung von Substraten geeignet sind und die oben genannten Schwächen aus dem Stand der Technik vermeiden. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Kolorierung von Substraten bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Formulierungen bereit zu stellen, die zur Kolorierung von Substraten geeignet sind. Schließlich bestand die Aufgabe, kolorierte Substrate bereit zu stellen.

Demgemäß wurde die eingangs definierten Formulierungen gefunden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten Pigment in partikulärer Form. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus.

Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);

## 3

- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 5 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- 10 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- 20 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- 25 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 30 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- 35 - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- 40

C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

C.I. Pigment Brown 22.

- 5 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

- 10 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können auch von Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen behandelten Pigmenten enthalten.

- 15 Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten mindestens ein Pigment, das in partikulärer Form vorliegt, d.h. in Form von Partikeln. Üblicherweise geht man sogenannten Rohpigmenten aus, das sind unbehandelte Pigmente, wie sie nach der Pigmentsynthese anfallen. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

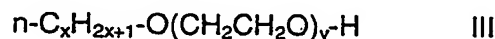
- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinstem Durchmesser liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

- 25 Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten mindestens ein Pigment in partikulärer Form, das nach einem im Folgenden beschriebenen Verfahren behandelt worden sind und das die eingangs definierten Schritte a) bis d) umfasst.

Das oder die Pigmente in partikulärer Form werden in einem Schritt a) mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff vermischt.

- 30 Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III

35



- 40 wobei x ganze Zahlen im Bereich von 10 bis 24, bevorzugt im Bereich von 12 bis 20 sind. Die Variable y steht vorzugsweise für ganze Zahlen im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40.

## 5

Ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III liegen üblicherweise als Gemisch verschiedener ethoxylierter Fettalkohole mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad vor. Die Variable y steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für den Mittelwert (Zahlenmittel).

5

Das Vermischen von Pigment in partikulärer Form und mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff erfolgt in zum Vermischen geeigneten Geräten, vorzugsweise in Mühlen wie beispielsweise Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen.

10

Als geeignete Zeitdauer für das Vermischen haben sich beispielsweise  $\frac{1}{2}$  Stunde bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt ist eine Zeitdauer für das Vermischen von 5 bis 24 Stunden.

15

Druck- und Temperaturbedingungen beim Vermischen sind im Allgemeinen unkritisch, so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet erwiesen.

20

Das Mengenverhältnis von Pigment in partikulärer Form zu nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff kann in weiten Bereichen gewählt werden und kann beispielsweise im Bereich von 10:1 bis 2:1 liegen.

25

Während der Durchführung von Schritt a) kann man Wasser zusetzen. Auch kann man übliche nicht-ionische Mahlhilfsmittel zusetzen.

30

Der mittlere Durchmesser von Pigment in partikulärer Form liegt nach Schritt a) üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5  $\mu$ m, bevorzugt im Bereich von 50 bis 200 nm, besonders bevorzugt 100 nm.

35

In Schritt b) dispergiert man die nach Schritt a) erhältliche Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium. Zur Dispergierung kann man beliebige Vorrichtungen verwenden, beispielsweise gerührte Kessel oder gerührte Kolben.

40

Unter wässrigen Medien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche flüssigen Medien verstanden, die Wasser als wichtige Komponente enthalten, beispielsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%.

In Schritt b) liegt das Gewichtsverhältnis Mischung aus Pigmentpartikeln und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff zu wässriges Medium im Allgemeinen im Bereich von 1:2 bis 1:15, bevorzugt 1:2,5 bis 1:9.

Druck und Temperaturbedingungen für Schritt b) sind im Allgemeinen unkritisch, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C geeignet, bevorzugt 20 bis 85°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

- 5 Durch das Dispergieren nach Schritt b) erhält man eine Dispersion.

10 In Schritt c) polymerisiert man mindestens ein erstes Monomer oder copolymerisiert eine erste Mischung von Comonomer in Gegenwart einer Dispersion, erhältlich nach b), wobei wasserunlösliches Polymer bzw. Copolymer an der Oberfläche der Pigmentpartikel gebildet wird.

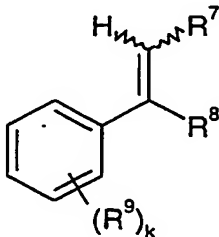
15 Zur Durchführung von Schritt c) gibt man mindestens ein Monomer oder mindestens eine Mischung von Comonomeren zu einer nach b) erhältlichen Dispersion. Die Zugabe kann beispielsweise in einer Portion, in mehreren Portionen oder auch kontinuierlich erfolgen. Wenn man mindestens verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren möchte, kann man zunächst ein Comonomer zugeben und danach das zweite und gegebenenfalls weitere Comonomere. In einer anderen Ausführungsform gibt man alle Comonomere in einer Portion zu.

- 20 Monomer bzw. Comonomere kann man in Substanz oder in wässriger Dispersion zugeben.

25 Als Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) wählt man solche Monomere bzw. Comonomere, die in Wasser schlecht löslich sind. Unter schlecht in Wasser löslichen Monomeren bzw. Comonomeren werden dabei solche Monomeren bzw. Comonomeren verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bei 50°C  $1 \times 10^{-1}$  mol/l oder weniger beträgt.

30 Bevorzugte Beispiele für Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) sind vinylaromatische Verbindungen und schlecht in Wasser lösliche  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäurederivate.

Vorzugsweise wird als vinylaromatische Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel IV gewählt,

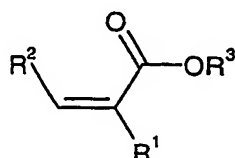


IV

in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,  $R^9$  Methyl oder Ethyl bedeutet und  $k$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; ganz besonders bevorzugt sind  $R^7$  und  $R^8$  jeweils Wasserstoff, und ganz besonders bevorzugt gilt  $k = 0$ .

5

Vorzugsweise wird als schlecht in Wasser lösliches  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonsäurederivat eine Verbindung der allgemeinen Formel I gewählt,



10

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^1$  gewählt aus

- 15 - unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20 - oder Wasserstoff,
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

$R^2$  gewählt aus

- 25 - unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 - oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

$R^3$  gewählt aus

- 35 - unverzweigtem oder verzweigtem  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; ganz besonders n-Butyl und 2-Ethylhexyl.



In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Pigment zu Menge an Monomer bzw. Comonomeren in Schritt c) im Bereich von 1:0,1 bis 1:1,2, bevorzugt im Bereich 1:0,3 bis 1:0,8.

- 5 Man kann im Schritt c) Gemische der vorgenannten Monomere bzw. Comonomere einsetzen. Beispielsweise sind Mischungen aus Styrol und Acrylsäure-n-butylester sehr gut geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- 10 Vorzugsweise polymerisiert man unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Dabei kommen ganz besonders bevorzugt sogenannte „starved conditions“ in Frage, d.h. man setzt nur wenig oder vorzugsweise kein Netzmittel zu. So erhält man keine messbaren Anteile an stabilisierten Styroltröpfchen, und der Anteil an Netzmittel dient dem Transport von Styrol durch die kontinuierliche wässrige Phase. Als Netzmittel sind beispielsweise organische Schwefelverbindungen geeignet, beispielsweise
- 15 Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Sulfosuccinate wie Sulfobernsteinsäurehalbester und Sulfobernsteinsäurediester; weiterhin sind organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Alkyletherphosphate geeignet.

- 20 Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initiator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid,
- 25 Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-
- 30 amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

- Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH oder HO-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH. Auch sind Systeme wie beispielsweise Ascorbinsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besonders
- 35 bevorzugt.

- Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.
- 40

Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für Schritt c) haben sich beispielsweise 1 bis 30 Minuten als geeignet erwiesen, bevorzugt 2 bis 10 Minuten und besonders bevorzugt 3 bis 5 Minuten.

Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide und Puffer/pH-Wert-Regulatoren.

10

Man erhält nach Schritt c) mit Polymer bzw. Copolymer umhülltes Pigment in partikulärer Form, das in Form isolierter Partikel anfällt. Man beobachtet keine messbaren oder nur äußerst geringe Anteile an Agglomeraten, beispielsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das in Schritt c) an der Oberfläche des Pigments in partikulärer Form gebildete Polymer bzw. Copolymer wasserunlöslich.

Man kann in einem weiteren Schritt die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel durch Reinigungsoperationen, beispielsweise Filtrieren, Dekantieren, Waschen isolieren und zur Ausübung von Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens redispersieren. Vorzugsweise verarbeitet man jedoch die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel *in situ* weiter.

25

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man mindestens ein zweites Monomer oder eine zweite Mischung von Comonomeren der Dispersion aus Schritt c) oder den aufgearbeiteten und redispersierten umhüllten Pigmenten zu und polymerisiert bzw. copolymerisiert.

30

Dabei spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einer zweiten Mischung von Comonomeren in Schritt d), wenn man in Schritt c) ein Monomer eingesetzt hat und in Schritt d) ein Gemisch aus zwei Comonomeren zusetzt. Gleichfalls spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einem zweiten Monomer in Schritt d), wenn man in Schritt c) eine Mischung von Comonomeren eingesetzt hat und in Schritt d) ein Monomer zusetzt.

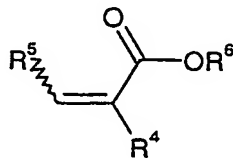
35

Wünscht man ein zweites Gemisch von Comonomeren zuzufügen, so fügt man mindestens ein Comonomer zu, das von dem Monomer oder den Comonomeren aus Schritt c) verschieden ist.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man im Schritt c) eine vinylaromatische Verbindung als Monomer und im Schritt d) mindestens ein Monomer oder Comonomer, welches Polystyrol anquellen kann.

- 10 Ganz besonders bevorzugt fügt man mindestens ein Monomer bzw. Comonomer der allgemeinen Formel II zu,



- 15 wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>4</sup> gewählt aus

- 20 - unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff;
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

25

R<sup>5</sup> gewählt aus

- 30 - unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

- 5  $R^6$  wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

- 10 Wünscht man in Schritt d) eine Mischung von Comonomeren zuzufügen, so ist es ausreichend, wenn neben einer zugegebenen strahlungshärtbaren Komponenten (B) mindestens ein Comonomer von dem Monomer bzw. Comonomer aus Schritt c) verschieden ist. So ist es beispielsweise möglich, in Schritt c) Styrol einzusetzen und in Schritt d) eine Mischung aus Methylacrylat und Styrol.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in Schritt c) Styrol ein und in Schritt d) eine Mischung aus Hartkomponenten (Komponenten, die die Härte eines Copolymerfilmes erhöhen) wie z.B. Methylacrylat und Styrol und einer Weichkomponenten wie z.B. Butylacrylat.

- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung so, dass die Glasstemperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers über  $0^{\circ}\text{C}$  liegt. Bevorzugt liegt die Glasstemperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers über  $10^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt über  $20^{\circ}\text{C}$ .

- 25 Die Glasstemperatur des in Schritt d) gebildeten Polymers bzw. Copolymers kann man beispielsweise so bestimmen, dass man in einem separaten Versuch unter Bedingungen der Emulsionspolymerisation das entsprechende Pigment-freie Polymer bzw. Copolymer herstellt, welches kein Polymerisat bzw. Copolymerisat nach Schritt c) enthält, und anschließend die Glasstemperatur nach DSC (Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry) bestimmt.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in Schritt d) ein oder mehrere Monomere bzw. Comonomere ein, gewählt aus: n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in Schritt d) mindestens 10 Gew.-% n-Butylacrylat ein.

- 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von zweiter Mischung an Comonomeren aus Schritt d) zu Pigment aus Schritt a) im Bereich

von 0,7 zu 1 bis 10:1, bevorzugt 1,5 zu 1 bis 5 zu 1, besonders bevorzugt 1,7 zu 1 bis 3 zu 1.

5 Insgesamt wählt man die Menge an Comonomeren aus Schritt c) und d) des erfindungsgemäßen Verfahrens so, dass das Verhältnis Polymer bzw. Copolymer zu Pigment im Bereich von 1:1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 3:1 liegt.

10 In Schritt d) polymerisiert bzw. copolymerisiert man vorzugsweise unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Man verwendet üblicherweise mindestens einen Initiator, wobei der oder die Initiatoren gewählt werden können aus den vorstehend genannten.

Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein kann.

15 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton®-Marken der Union Carbide.

20 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).

30 Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

40

## 13

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen zweitem Monomer bzw. zweiter Mischung von Comonomeren einerseits und Emulgator andererseits größer als 8:1 ist, bevorzugt größer als 15:1 und besonders bevorzugt größer als 19:1.

5

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner aus Schritt d) ist an sich unkritisch.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man zunächst aus Wasser, Emulgator und Monomeren eine Voremulsion her. Diese Voremulsion, auch Emulsionszulauf genannt, dosiert man anschließend parallel zum Initiatorzulauf über ein getrenntes Zulaufgefäß in den Polymerisationsreaktor.

10

15

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

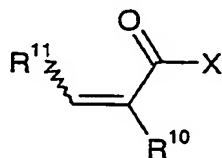
Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

20

Als Zeitdauer für die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Schritt d) kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden. Wählt man als Comonomer in Schritt d) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I, so ist auch eine Zeitdauer von 40 bis 60 Minuten denkbar.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man in Schritt d) als Comonomer bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Monomere bzw. Comonomere aus Schritt d), mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V



V

30

zusetzen, in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$\text{R}^{10}$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl,

35

## 14

neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

5 - oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R<sup>11</sup> gewählt aus

10 - unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

15 - oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

X gewählt aus

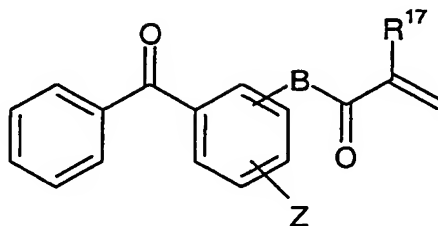
- aus -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>OH,

20 Ganz besonders bevorzugt ist R<sup>10</sup> in Formel V gewählt aus Wasserstoff und Methyl, und R<sup>11</sup> ist Wasserstoff.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere 1 bis 14 Gew.-% (Meth)acrylnitril eingesetzt werden, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren.

30 Andere besonders geeignete Comonomere in Schritt d) sind Comonomere, die als Photoinitiator dienen können, insbesondere (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die als Photoinitiator von radikalischen Polymerisationen dienen können. Ganz besonders bevorzugt sind gegebenenfalls substituierte (Meth)acryloylbenzophenone der allgemeinen Formel VII

15



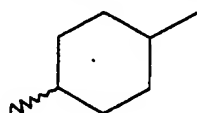
VII

in denen Z gewählt wird aus Wasserstoff und Hydroxyl,

B steht für einen Spacer, beispielsweise Sauerstoff, NH,  $-O-A^7-O-$ ,  $-OCO-A^7-O-$ ,

5  $-CO-NH-A^7-O-$ ,  $-CO-NH-A^7-NH-$ ,  $-O-A^7-CO-NH-A^7-NH-$ ,

$A^7$  gleich oder verschieden und gewählt aus  $C_2-C_{30}$ -Alkylen, bevorzugt  $C_2-C_6$ -Alkylen, wie beispielsweise  $-(CH_2)_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2-CH(C_2H_5)-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,



10 vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkylen; insbesondere  $-(CH_2)_2-$ ,  $-CH(C_2H_5)-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$  und  $-CH_2-CH(C_2H_5)-$ ;

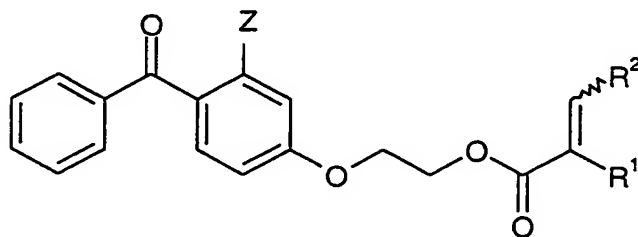
und  $R^{17}$  wird gewählt aus

15 - unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1-C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

20 - oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl.

Besonders bevorzugt sind Comonomere der Formeln P1 bis P6

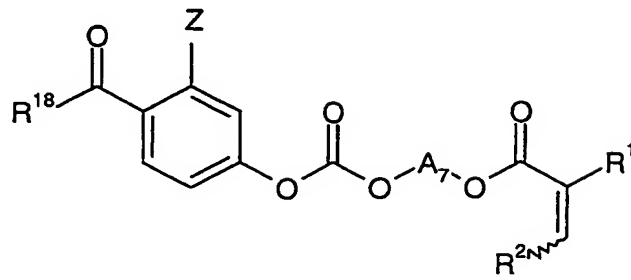


P1

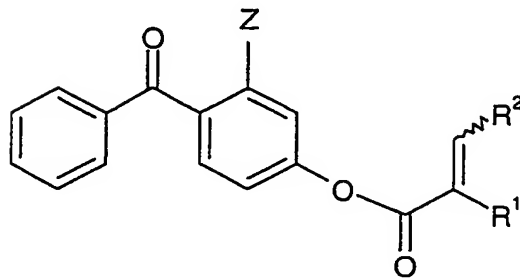
25



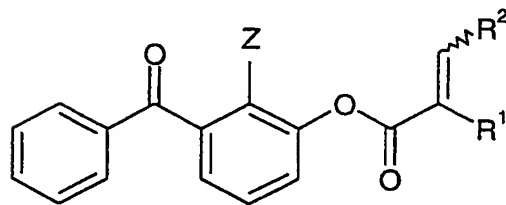
16



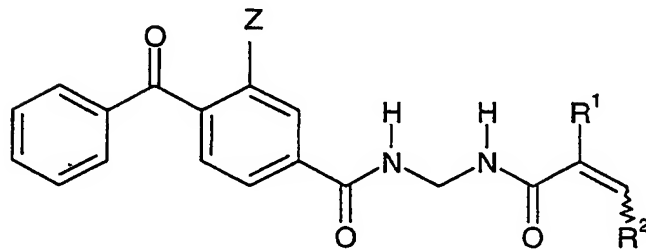
P2



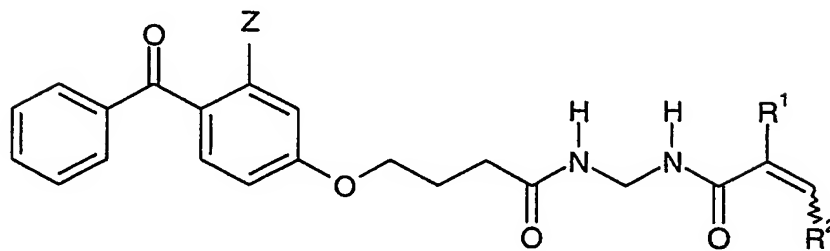
P3



P4



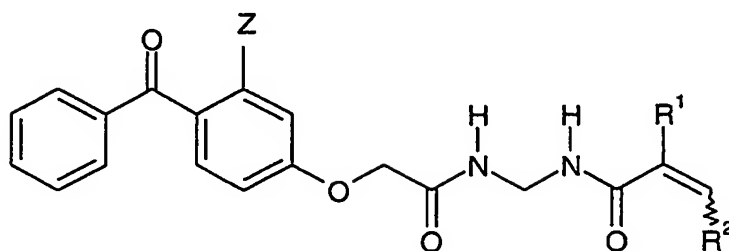
P5



P6

und

17



P7

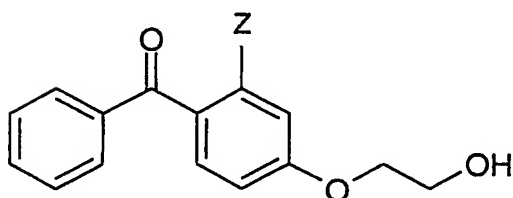
in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^{18}$  wird gewählt aus  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

5 und  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl, gegebenenfalls substituiert, wie Phenyl, p-Hydroxyphenyl, p-Dimethylaminophenyl, p-Methylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, insbesondere Phenyl,

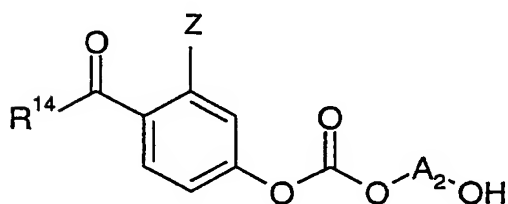
und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

10 Comonomere der allgemeinen Formeln P1 bis P4 lassen sich nach an sich bekannten Methoden herstellen. Üblich ist bei der Herstellung ein Veresterungsschritt oder Umesterungsschritt von Vorstufen der Formeln



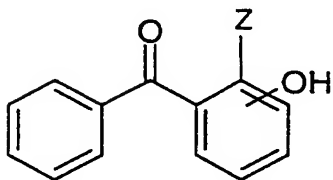
Vorstufe P1

15



Vorstufe P2

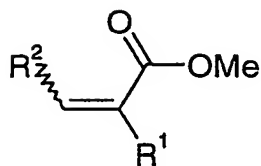
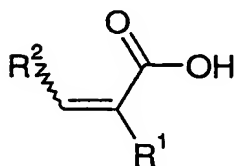
und



Vorstufe P3 bzw. P4

20

mit Säuren oder Estern der Formel

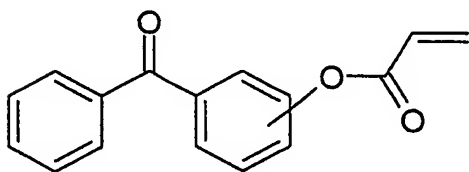


5 vorzugsweise in Gegenwart von Katalysator, wobei in den Formeln die Variablen wie oben stehend definiert sind und Me für Methyl steht.

10 Die Wirksamkeit von Photoinitiatoren kann, wenn es gewünscht wird, durch die Zugabe von mindestens Synergisten, beispielsweise von mindestens einem Amin, insbesondere von tertiärem Amin erhöht werden. Geeignete Amine sind beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylethanolamin, N-Methylethanolamin, Triethanolamin, Aminoacrylate wie beispielsweise aminmodifizierte Polyetheracrylate. Üblicherweise kann man bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formulierung, an Synergist zusetzen.

15 In Schritt d) kann man 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% mindestens eines Comonomers, das als Photoinitiator dienen kann, einpolymerisieren.

20 So kann man beispielsweise in Schritt d) 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines Isomerengemischs aus VII einpolymerisieren.



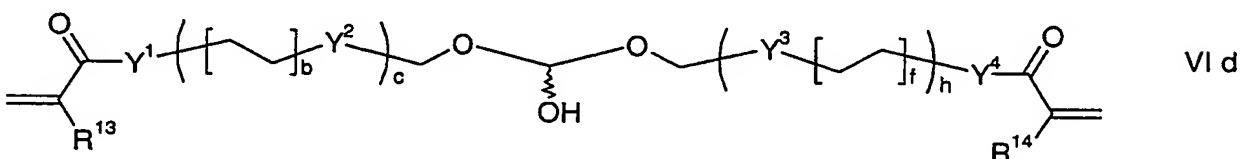
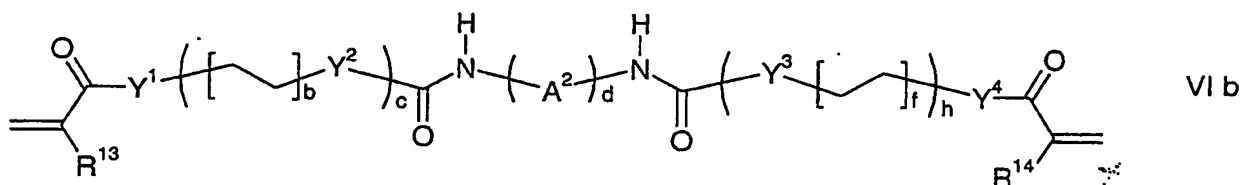
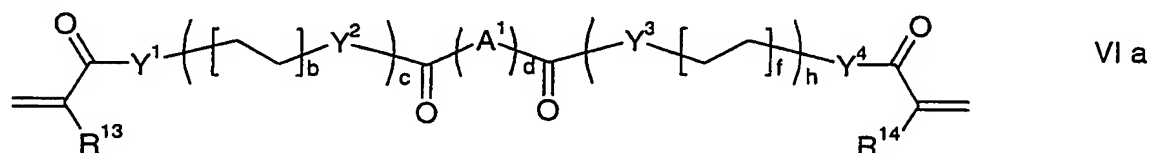
VII.1

25 Erfindungsgemäße Formulierungen sind üblicherweise wässrige Dispersionen von wie vorstehend beschrieben behandeltem Pigment in partikulärer Form und können einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% haben.

Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten weiterhin mindestens eine strahlungshärtbare Komponente (B).

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Formulierung als strahlungshärtbare Komponente mindestens eine Verbindung, die pro

Molekül mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen trägt, die vorzugsweise isoliert voneinander sind, d.h. sie sind nicht konjugiert. Bevorzugt handelt es sich um mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei (Meth)acrylsäuregruppen trägt, beispielsweise mindestens zweifach mit (Meth)acrylsäure veresterte Di- oder Polycarbonsäuren, oder mindestens zweifach mit funktionellen (Meth)acrylsäurederivaten umgesetzte Di- oder Polyisocyanate, die im folgenden auch als Urethan(meth)acrylate bezeichnet werden. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI a, VI b oder VI d



In den Formeln VI a, VI b und VI d sind die Variablen wie folgt definiert:

$R^{13}$ ,  $R^{14}$  verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus Wasserstoff und Methyl,

$Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  gleich oder verschieden und gewählt aus Schwefel, N-H und insbesondere Sauerstoff,

$A^1$ ,  $A^2$  zweibindige Einheiten, gewählt aus  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen, substituiert oder unsubstituiert, wie beispielsweise  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$ ,  $-(\text{CH}_2)_7-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ; *cis*- oder *trans*- $C_4$ - $C_{10}$ -Cycloalkylen, wie beispielsweise *cis*-1,3-Cyclopentyliden, *trans*-1,3-Cyclopentyliden *cis*-1,4-Cyclohexyliden, *trans*-1,4-Cyclohexyliden; und

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen, wie beispielsweise meta-Phylen, para-Phylen, 2,7-Naphthyliden;

wobei in Formel VI a die Variable A<sup>1</sup> auch für eine Einfachbindung stehen kann;

b, f ganze Zahlen, verschieden oder vorzugsweise gleich, im Bereich von

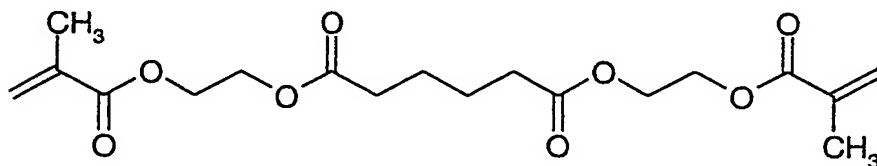
5 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 4;

c, h ganze Zahlen, verschieden oder vorzugsweise gleich, im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 3;

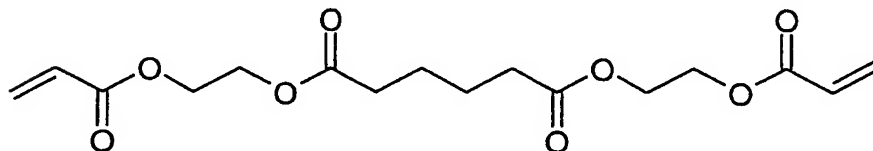
d eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 und besonders bevorzugt 1.

10 Vorzugsweise sind b und f, c und h, Y<sup>1</sup> und Y<sup>4</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> jeweils paarweise gleich.

Ganz besonders bevorzugt sind

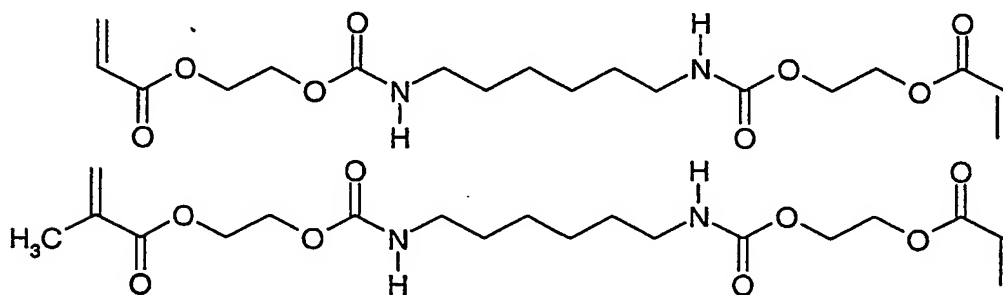


VI a.1

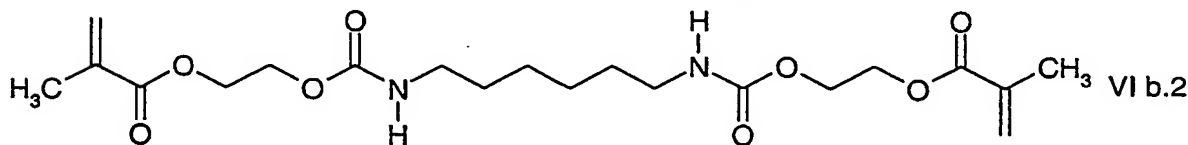


VI a.2

15



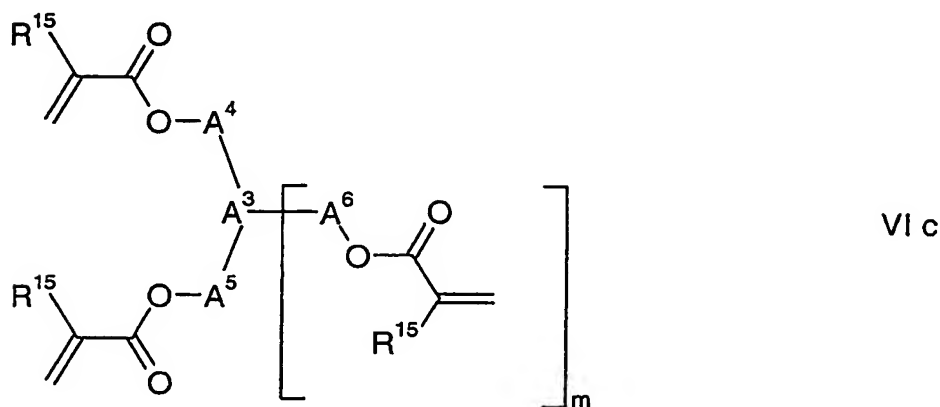
VI b.1



VI b.2

20 Andere geeignete Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Bindungen tragen, sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI c

21



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 5  $R^{15}$  gleich oder verschieden und gewählt aus Methyl und Wasserstoff;
- $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 2, bevorzugt 1;
- $A^3$   $CH_2$  oder  $-CH_2-CH_2-$  oder  $R^{16}-CH$  oder *para*- $C_6H_4$  für den Fall, dass  $m = 0$ ,  
 10  $CH$ ,  $R^{16}-C$  oder 1,3,5- $C_6H_3$  für den Fall, dass  $m = 1$ ,  
 und Kohlenstoff für den Fall, dass  $m = 2$ ;
- $R^{16}$  gewählt aus  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie beispielsweise *n*- $C_4H_9$ , *n*- $C_3H_7$ , *iso*- $C_3H_7$  und vorzugsweise  $C_2H_5$  und  $CH_3$ ,  
 oder Phenyl,
- $A^4, A^5, A^6$  gleich oder verschieden und gewählt aus
- 15  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylen, wie beispielsweise  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(C_2H_5)-$ ,  $-CH(C_6H_5)-$ ,  
 $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  
 $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$ ;  
*cis*- oder *trans*- $C_4$ - $C_{10}$ -Cycloalkylen, wie beispielsweise *cis*-1,3-Cyclopentyliden,  
*trans*-1,3-Cyclopentyliden *cis*-1,4-Cyclohexyliden, *trans*-1,4-Cyclohexyliden;
- 20  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylen, in denen von einem bis zu sieben jeweils nicht benachbarte C-  
 Atome durch Sauerstoff ersetzt sind, wie beispielsweise  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  
 $-(CH_2)_2-O-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ,  $-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-$ ,  $-[(CH_2)_2-O]_3-(CH_2)_2-$ ;  
 $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylen, substituiert mit bis zu 4 Hydroxylgruppen, wobei in  $C_1$ - $C_{20}$ -  
 Alkylen von einem bis zu sieben jeweils nicht benachbarte C-Atome durch Sau-
- 25 erstoff ersetzt sind, wie beispielsweise  $-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ,  
 $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_2-$ ,  $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_3-$ ;
- $C_6$ - $C_{14}$ -Arylen, wie beispielsweise *para*- $C_6H_4$ .

## 22

Andere bevorzugte Beispiele für verzweigte Verbindungen mit mindestens zwei terminalen Doppelbindungen sind Polyester(meth)acrylate, erhältlich durch beispielsweise Umsetzung von hydroxylterminierten Polyestern mit einem Molekulargewicht  $M_n$  vorzugsweise im Bereich von 250 bis 4000 g/mol oder Polyethern mit einem Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 400 bis 4000 g/mol, mit (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise beschrieben in EP-B 0 126 341.

Andere bevorzugte Beispiele für verzweigte Verbindungen mit mindestens zwei terminalen Doppelbindungen sind (Meth)acrylat-Urethane, vorzugsweise als wässrige Dispersionen verfügbar, die herstellbar sind durch Umsetzung von Polyester(meth)acrylaten mit vorzugsweise aromatischen Di- oder Triisocyanaten, wie beispielsweise beschrieben in WO 98/47975.

Erfindungsgemäße Formulierungen können 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% strahlungshärtbare Komponente (B) enthalten.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen mindestens eine strahlungshärtbare Komponente als Molekülbausteine. Diese spezielle Ausführungsform kann beispielsweise so verwirklicht werden, dass man ausgewählte Comonomere in Schritt d) bei der Behandlung des oder der Pigmente in partikulärer Form mit einsetzt, die für die Durchführung einer Strahlungshärtung geeignete Molekülgruppen tragen. Geeignete Comonomere sind insbesondere zur Vernetzung fähige Comonomere, die pro Molekül mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen tragen, die vorzugsweise isoliert voneinander sind, d.h. sie sind nicht konjugiert. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein Comonomer, das mindestens zwei (Meth)acrylsäuregruppen trägt, beispielsweise mindestens zweifach mit Methacrylsäure veresterte Di- oder Polycarbonsäuren oder Urethan(meth)acrylate. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI a oder VI b, die wie vorstehend definiert sind.

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man den erfindungsgemäßen Formulierungen Filmbildungshilfsmittel zu.

In einer weiteren Ausführungsform kann man über die strahlungshärtbare(n) Komponente(n) (B) oder wahlweise über das Filmbildungshilfsmittel ein oder mehrere nicht einpolymerisierte Photoinitiatoren zusätzlich in das Pigment-Polymer-System einbringen.

35

## 23

Erfindungsgemäße Formulierungen können Polymer oder Copolymer enthalten, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Die Mehrheit der nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelten Pigmente in partikulärer Form ist umhüllt mit zwei Schichten aus Polymeren bzw. Copolymeren, wobei die Schichten interpenetrierend sein können und nicht streng voneinander geschieden sein müssen. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch als Pigment-haltige Polymerpartikel bezeichnet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen Polymer oder Copolymer, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Das von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) abgeleitete Polymer bzw. Copolymer fällt vorzugsweise in Form sphärischer Partikel an. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch Pigment-freie Polymerpartikel genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis Pigment-haltige Polymerpartikel zu Pigment-freie Polymerpartikel im Bereich von 10 zu 0,1 bis 10 zu 3, bevorzugt von 10 zu 0,5 bis 10 zu 2.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die mittleren Radien  $r(\text{Pigment-freier Polymerpartikel})$  kleiner als die mittleren Radien  $r(\text{Pigment-haltiger Polymer-Partikel})$ , jeweils bezogen auf das Zahlenmittel. Das Radienverhältnis

$$\frac{r(\text{Pigment-haltige Polymerpartikel})}{r(\text{Pigment-freie Polymerpartikel})}$$

kann beispielsweise im Bereich von 1,2 bis 10 liegen, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man erfindungsgemäßen Formulierungen in Anschluss an Schritt d) mindestens einen Weichmacher (C) zu.

Vorzugsweise liegt Weichmacher (C) unter Normalbedingungen (1 atm, 20°C) in flüssiger Form vor.



Beispiele für Weichmacher (C) sind Esterverbindungen, gewählt aus den Gruppen der mit Alkanolen vollständig veresterten aliphatischen oder aromatischen Di- oder Polycarbonsäuren und der mindestens einfach mit Alkanol veresterten Phosphorsäure.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Alkanolen um  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanole.

- 10 Bevorzugte Beispiele für mit Alkanol vollständig veresterte aromatische Di- oder Polycarbonsäuren sind mit Alkanol vollständig veresterte Phthalsäure, Isophthalsäure und Mellithsäure; beispielhaft seien genannt: Di-n-octylphthalat, Di-n-nonylphthalat, Di-n-decylphthalat, Di-n-octylisophthalat, Di-n-nonylisophthalat, Di-n-decylisophthalat.

- 15 Bevorzugte Beispiele für mit Alkanol vollständig veresterte aliphatische Di- oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäuredi-n-butylester, Adipinsäurediisobutylester, Glutarsäuredimethylester, Glutarsäurediethylester, Glutarsäuredi-n-butylester, Glutarsäurediisobutylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäuredi-n-butylester, Bernsteinsäurediisobutylester sowie Mischungen der vorstehend genannten Verbindungen.

- 20 Bevorzugte Beispiele für mindestens einfach mit Alkanol veresterten Phosphorsäure sind  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl-di- $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl-Phosphate wie Isodecyldiphenylphosphat.

- 25 Weitere geeignete Beispiele für Weichmacher (C) sind mindestens einfach mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylcarbonsäure veresterte aliphatische oder aromatische Di- oder Polyole.

- 30 Bevorzugte Beispiele für mindestens einfach mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylcarbonsäure veresterte aliphatische oder aromatische Di- oder Polyole ist 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutytrat.

- 35 Weitere geeignete Weichmacher (C) sind Polyester, erhältlich durch Polykondensation von aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diol, beispielsweise Adipinsäure oder Bernsteinsäure und 1,2-Propandiol, vorzugsweise mit einem  $M_w$  von 200 g/mol, und Polypropylenglykolalkylphenylether, vorzugsweise mit einem  $M_w$  von 450 g/mol.

Weitere geeignete Weichmacher (C) sind mit zwei verschiedenen Alkoholen veretherte Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 400 bis 800 g/mol,

wobei vorzugsweise einer der Alkohole ein Alkanol, insbesondere ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol sein kann und der andere Alkohol vorzugsweise ein aromatischer Alkohol, beispielsweise o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und insbesondere Phenol sein kann.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen zur Kolorierung von Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Kolorierung von Substraten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Kolorierungsverfahren genannt, und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kolorierte Substrate, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Kolorierungsverfahren.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Kolorierungsverfahrens so vor, dass man Substrate mit erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form kontaktiert und danach aktinischer Strahlung aussetzt. Als aktinische Strahlung sind beispielsweise elektromagnetische Strahlen mit einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 450 nm geeignet. Man kann mit erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form kontaktierte Substrate aktinischer Strahlung mit einer Energie im Bereich von 70 mJ/cm<sup>2</sup> bis 1500 mJ/cm<sup>2</sup> aussetzen. Aktinische Strahlung kann man beispielsweise kontinuierlich oder in Form von Blitzen einbringen. Wenn man in Schritt d) Benzophenonderivate beispielsweise der Formel P1 oder P3 bis P7 einpolymerisiert hat, ist ein Anteil an UV-C-Strahlung von 250-260 nm Wellenlänge wichtig, damit die Vernetzung über die Benzophenongruppe eintreten kann.

- 25 Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- 30 - metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die beschichtet sein können,
- 35 - polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinyl-

pyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

- Lebensmittel und Kosmetika

5 und insbesondere Leder und Textil bzw. textile Substrate.

Unter Leder ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgegerbtes, gegerbtes und gegebenenfalls nachgegerbtes Leder oder entsprechend bearbeitetes synthetisches Austauschmaterial zu verstehen, was während mindestens eines Gerbschritts bereits  
10 mit mindestens einem Farbstoff behandelt worden sein kann. Leder im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann bereits hydrophobiert bzw. gefettet sein.

Unter Textil bzw. textile Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche  
15 und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können  
20 natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Viskose, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kolorierung von Substraten um ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, hergestellt unter Verwendung von erfindungsgemäßen  
30 Formulierungen. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen als solche verwenden  
35

und auch die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen abgetrennten erfindungsgemäß behandelten Pigmente.

5 Besonders leicht lassen erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren dadurch herstellen, dass man erfindungsgemäße Formulierungen mit beispielsweise Wasser verdünnt und gegebenenfalls mit Zuschlagstoffen vermischt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Tinte für das Ink-Jet-Verfahren im Bereich von 1 bis 50 g/100 ml, bevorzugt 1,5 bis 15 g/100 ml erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

15 Als Zuschlagstoffe können erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren organische Lösungsmittel enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zuschlagstoff, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfenden, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

20 Das bevorzugt verwendete niedermolekulare Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

25 Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

30 Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt  $> 100^\circ\text{C}$  aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

35 Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

10

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

15

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M<sub>w</sub> 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

20

Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten.

30

Nicht-wässrige Lösungsmittel als Zuschlagstoffe, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

35

Erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-

Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff, Protectole®, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer wie beispielsweise Acetylendiole und ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Netzmittel (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersiloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise Triethanolamin oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren eine dynamische Viskosität von 2 bis 80 mPa·s, bevorzugt 3 bis 20 mPa·s, gemessen bei 25°C.

Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beträgt in der Regel 24 bis 70 mN/m, insbesondere 25 bis 60 mN/m, gemessen bei 25°C.

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren liegt im allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 7 bis 9.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensionalen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Ver-

wendung der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren. Dazu druckt man erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten auf Substrat auf und fixiert den erhaltenen Druck anschließend durch Strahlungshärtung.

- 5 Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der  
10 Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf die Tinte ausgeübt und so Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32,  
15 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

- 20 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kolorierung von textilen Substraten um ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Textildruck.

- Erfindungsgemäß stellt man aus oben beschriebenen Formulierungen Färbeflotten für die Pigmentfärbung beziehungsweise Druckpasten für den Pigmentdruck her, speziell  
25 für den textilen Pigmentdruck. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Färbeflotten für die Pigmentfärbung und zur Herstellung von Druckpasten für den Pigmentdruck sowie die erfindungsgemäßen Färbeflotten und Druckpasten, im Folgenden auch erfindungsgemäße Herstellverfahren  
30 genannt.

- Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren enthält die Schritte, dass man mindestens eine erfindungsgemäße Dispersion mit für den Färbe- bzw. Druckprozess benötigten Hilfsmitteln mischt und den Farbmittelgehaltes durch Verdünnen mit Wasser ein-  
35 stellt.

Das zur Ausübung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens eingesetzte Wasser muss nicht vollständig entsalzt sein. Die Regel ist, dass teilentsalztes Wasser bzw. sehr weiches Wasser eingesetzt wird, beispielsweise mit 4° dH oder weniger. Steht nicht hinreichend weiches Wasser zur Verfügung, werden in der Regel Komplexbildner (Wasserenthärter) eingesetzt, um die Wasserhärte zu vermindern. Generell sind Verbindungen als Wasserenthärter im Pigmentfärbeprozess geeignet, die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen maskieren. Besonders gut geeignete Wasserenthärter sind z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylendiamintriessigsäure oder Methylglycindiessigsäure. Die Menge des zugegebenen Wassers zur Herstellung der Färbeflotte richtet sich nach der auf dem Textil zu erzielenden Farbtiefe auf der einen Seite und der mittels Foulard auf das Textil aufgetragenen Menge an Färbeflotte auf der anderen Seite.

Weiterhin können erfindungsgemäße Färbeflotten Hilfsmittel enthalten. Bevorzugte Hilfsmittel sind organische Lösemittel in Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Als Lösemittel kommen beispielsweise Polyethylenglykole und einfach verethertes Alkylenglykol oder einfach veretherte Polyethylenglykole wie beispielsweise Diethylenglykolmono-n-butylether in Betracht.

Weiterhin können erfindungsgemäße Färbeflotten als Hilfsmittel Netzmittel enthalten, bevorzugt schaumarme Netzmittel, da bei in der Regel auftretenden hohen Turbulenzen im Färbeprozess Schaumbildung die Qualität der Färbung durch Bildung von Unequalitäten beeinträchtigt werden kann. Als Netzmittel werden beispielsweise eingesetzt: Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.

Trockene textile Gewebe oder Gewirke, wie sie in der kontinuierlichen Pigmentfärbung eingesetzt werden, enthalten eine große Menge von Luft. Hier ist im Färbeprozess der Einsatz von Entlüftern notwendig. Entlüfter basieren beispielsweise auf Polyethersiloxan-Copolymeren oder auf Phosphorsäureestern. Sie können in Mengen von 0,01 bis 2 g/l in den erfindungsgemäßen Färbeflotten enthalten sein

Weiterhin kann man erfindungsgemäßen Färbeflotten als Hilfsmittel einen oder mehrere Griffverbesserer zusetzen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Polysiloxane



oder um Wachse auf Basis von Polyethylen oder Polyethylenglykol. Polysiloxane haben hierbei den Vorteil der Permanenz, während manche Wachse langsam während des Gebrauchs ausgewaschen werden können. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man jedoch auf den Zusatz von Griffverbesserern verzichten.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die dynamische Viskosität der erfindungsgemäßen Färbeflotten im Bereich von unter 100 mPa·s, gemessen bei 20°C. Die Oberflächenspannungen der erfindungsgemäßen Färbeflotten sind so einzustellen, dass ein Benetzen der Ware möglich ist. Geeignet sind Oberflächenspannungen von kleiner 50 mN/m, gemessen bei 20°C.

10

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren umfasst üblicherweise ein Vermischen mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung mit einem oder mehreren oben aufgeführten Hilfsmitteln wie Lösemitteln, Entschäumen, Griffverbesserern, Emulgatoren und/oder Bioziden und Auffüllen mit Wasser. Das Verfahren umfasst üblicherweise ein Verrühren der Komponenten in einem Mischbehälter, wobei Größe und Form des Mischbehälters unkritisch sind. Bevorzugt schließt sich an das Verrühren eine Klärfiltration an.

15

20

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von textilen Substraten unter Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das Verfahren kann in den gängigen Maschinen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Foulards, die als wesentliches Element zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.

25

In einer weiteren Ausführungsform wird das Textil über eine Umlenkrolle durch einen Trog mit der Färbeflotte geführt. Anschließend wird über ein Walzenpaar, welches oberhalb der Flotte angebracht ist, überschüssige Flotte abgepresst und so ein konstanter Auftrag gewährleistet.

30

An den eigentlichen Färbeschritt schließt sich üblicherweise eine thermische Trocknung und Fixierung an, bevorzugt trocknet man bei Temperaturen von 50 bis 90°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 3 Minuten und fixiert anschließend durch Einwirken mit aktinischer Strahlung. Bevorzugt ist ein Verfahren zur Pigmentfärbung

35

nach dem Klotzprozess. Die bedruckten und gefärbten Substrate zeichnen sich durch besondere Brillanz der Farben bei gleichzeitig hervorragendem Griff der bedruckten bzw. gefärbten Substrate aus. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, gefärbt nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung  
5 der erfindungsgemäßen Färbeflotten.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäßer Formulierungen für den Textildruck. Erfindungsgemäß arbeitet man zu diesem Zweck mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung in eine Druckpaste ein. Vorteilhaft  
10 stellt man die erfindungsgemäße Druckpaste für den Textildruck mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung durch Mischen mit im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln und anschließende Einstellung des Farbmittelgehaltes durch Verdünnen mit Wasser her.

15 Gängige Hilfsmittel sind aus Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnik bekannt, vergleiche beispielsweise *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Stichwort: Textile Auxiliaries, Bd. A26, S. 286 ff. und 296 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996. Als gängige Hilfsmittel seien Verdicker, Griffverbesserer und Emulgatoren beispielhaft genannt:

20 Als Verdicker können natürliche oder synthetische Verdicker eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen flüssigen Lösungen von synthetischen Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen.

25 Erfindungsgemäße Druckpasten können weiterhin Griffverbesserer enthalten, die üblicherweise aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäureestern ausgewählt werden. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Druckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin® Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG® und Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).  
30

Erfindungsgemäßen Druckpasten können als weitere Zusätze ein oder mehrere Emulgatoren zugesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Pasten Weißöl-haltige Verdicker enthalten und als Öl-in-Wasser-Emulsion anfallen. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykolether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® und Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft), und Solegal W® (Hoechst AG).  
35

Pigmentdruck unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Formulierung kann man nach verschiedenen Verfahren durchführen, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die Druckpaste mit einer Rakel  
5 presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Das erfindungsgemäße Pigmentdruckverfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Druckpasten liefert bedruckte Substrate mit besonders hoher Brillanz und Farbtiefe der Drucke bei gleichzeitig ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, bedruckt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren  
10 unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Kolorierungsverfahren um ein Verfahren zur Zurichtung von Leder. Ziel einer Zurichtung von Leder, auch Beschichtung von Leder genannt, ist es,  
15 Leder das gewünschte Aussehen, spezielle haptische Eigenschaften sowie Gebrauchsechtheiten zu geben wie z.B. Knickelastizität, Schweißechtheit, Nass- und Trockenreibechtheit und Wasserechtheit.

In einer Ausführungsform geht das erfindungsgemäße Kolorierungsverfahren aus von vorgegerbtem, gegerbtem und gegebenenfalls nachgegerbtem Leder, welches bereits  
20 nach an sich bekannter Weise hydrophobiert und gefärbt sein kann.

Zunächst bringt man mindestens eine farbige Zurichtdispersion, die ein oder mehrere erfindungsgemäß behandelte Pigmente in partikulärer Form enthält, in einer Menge  
25 von 20 bis 100 g Feststoff pro m<sup>2</sup> Lederoberfläche auf das zu kolorierende Leder auf. Das Aufbringen kann durch an sich bekannte Methoden erfolgen, beispielsweise Plüsch, d.h. Auftrag mit Schwamm oder bürstenähnlicher Vorrichtung, welche mit Plüsch bzw. Samtgewebe bespannt sein kann, durch Bürsten, Rollcoating, Gießen, Spritzen oder Aufsprühen. Man kann das so behandelte Leder anschließend trocknen,  
30 beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 120°C, bevorzugt 60 bis 80°C. Das Aufbringen von mindestens einer farbigen Zurichtdispersion kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen, die gleich oder verschieden durchgeführt und jeweils durch eine Zwischentrocknung bei den oben genannten Temperaturen unterbrochen werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäß eingesetzte farbige Zurichtdispersion mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung.

- 5 Erfindungsgemäß eingesetzte farbige Zurichtdispersionen, die im Folgenden auch als erfindungsgemäße farbige Zurichtdispersionen bezeichnet werden, sind üblicherweise wässrig. Sie können weitere, nicht-wässrige Lösemittel enthalten wie beispielsweise Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, 3-Methoxypropanol und Propylencarbonat. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Grundierdispersionen folgende Bestandteile:
- 10

$\alpha$ 1) mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer farbiger Zurichtdispersion;

- $\beta$ 1) optional mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs oder Montanwachs, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer farbiger Zurichtdispersion
- 15

- $\gamma$ 1) optional mindestens ein Biozid, beispielsweise als Proxel-Marken im Handel befindliche 1,2-Benzisothiazolin-3-on („BIT“) (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze; andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3 („MIT“) und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on („CIT“). Im Allgemeinen sind 10 bis 150 ppm Biozid, bezogen auf Grundierdispersion, ausreichend.
- 20

- Erfindungsgemäße farbige Zurichtdispersionen können weiterhin mindestens ein Füll- und Antiklebmittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise wässrige Formulierungen aus Fettsäureester, Eiweiß und anorganischem Füllstoff, der gewählt werden kann aus Silikaten und Tonmineralen.
- 25

- Erfindungsgemäße farbige Zurichtdispersionen können einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% haben, bevorzugt sind 20 bis 50 Gew.-%.
- 30

Anschließend kann man eine Deckschicht nach an sich bekannten Methoden aufbringen. Die Deckschicht kann aus üblichen Bestandteilen bestehen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Deckschicht  $\alpha$ 2) mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Deckschicht,
- 35

β2) mindestens ein Wachs, wie beispielsweise oxidiertes Polyethylenwachs oder Montanwachs oder Silikonwachs, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von erfindungsgemäßer Deckschicht;

γ2) optional mindestens ein Biozid, beispielsweise gewählt aus MIT, BIT und CIT, beispielsweise in den für Grundierdispersionen genannten Mengen,

δ2) optional mindestens ein Pigment in partikulärer Form,

ε2) optional mindestens ein Verdickungsmittel.

Anschließend kann man eine Appretur, auch Appreturdispersion genannt, aufbringen, wobei man als Appretur etwa 5 bis 30 g/m<sup>2</sup> Lederoberfläche aufbringt. Die Appretur oder Topcoat dient zum Schutz des Leders und soll neben hoher Flexibilität auch eine gute Kratzfestigkeit, Öl- und Wasserbeständigkeit gewährleisten. Je nach gewünschtem Artikel soll sie Glanz oder Mattigkeit aufweisen, d.h. man kann auch Mattierungsmittel zugeben. Appreturen können beispielsweise enthalten: Formulierungen aus mindestens einem Bindemittel auf Acrylat- oder Polyurethanbasis, ein Vernetzungsmittel, Eiweiß, Nitrocelluloseemulsion, Füllstoffe auf Basis organischer oder anorganischer Mattierungsmittel, Silikonwachs, Fettsäureester.

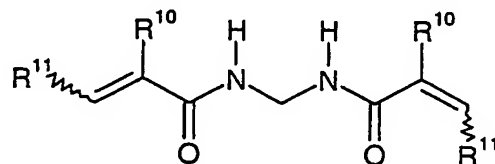
Erfindungsgemäße Appreturdispersionen können an sich bekannte Polyurethandispersionen enthalten, hergestellt nach EP-A2 0 392 352.

Deckschichten und Appreturdispersionen können ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Beispielhaft seien vernetzbare Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Acrylamid sowie Verdickungsmittel auf Basis von Polyurethan oder Polyvinylpyrrolidon oder Acrylat(co)polymerisaten genannt.

Nach Aufbringen der Appretur kann man unter üblichen Bedingungen trocknen, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80°C, und anschließend nachbügeln, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180°C. Man kann auch hydraulisch nachbügeln, beispielsweise bei vermindertem Druck und Temperaturen im Bereich von 70 bis 100°C. Es kommen konventionelle Vorrichtungen zum Bügeln in Frage wie beispielsweise Bügelpressen oder Durchlaufbügelmaschinen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Zurichtung von Leder verwendet man in mindestens einem Schritt – Grundierung, Aufbringen der Deckschicht und Appretur – mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung.

- Appreturdispersionen können ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Beispielfhaft seien vernetzbare Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Acrylamid genannt. Bevorzugte Beispiele sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 14 Gew.-% Acrylamid und etwa 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel VIII



VIII

- mit Molekulargewichten M<sub>w</sub> im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, in denen die Reste R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sein können und wie oben stehend definiert sind.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kolorierte Substrate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Kolorierungsverfahren. Erfindungsgemäße kolorierte Substrate zeichnen sich durch gute Nassreibechtheiten aus und lassen sich auch bei tiefen Fabtönen mit sehr guter Vernetzungsausbeute (Quantenausbeute) von Photoinitiatoren herstellen.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente in partikulärer Form, die nach einem Verfahren behandelt worden sind, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- d) Hinzufügen einer zweiten Mischung von Comonomeren und Copolymerisation,

wobei die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Comonomer enthält, das für die Durchführung einer Strahlungshärtung geeignete Molekülgruppen trägt.

Geeignete Comonomere sind insbesondere zur Vernetzung fähige Comonomere, die pro Molekül mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen tragen, die vorzugsweise isoliert voneinander sind, d.h. sie sind nicht konjugiert. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein Comonomer, das mindestens zwei

- 5 (Meth)acrylsäuregruppen trägt, beispielsweise mindestens zweifach mit Methacrylsäure veresterte Di- oder Polycarbonsäuren oder Urethan(meth)acrylate. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI a oder VI b, die wie vorstehend definiert sind.

- 10 Andere besonders geeignete Comonomere in Schritt d) sind Comonomere, die als Photoinitiator dienen können, insbesondere (Meth)acrylsäureester von Alkoholen, die als Photoinitiator von radikalischen Polymerisationen dienen können. Ganz besonders bevorzugt sind (Meth)acryloylbenzophenone der allgemeinen Formel VII und , die wie vorstehend definiert sind.

15

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorbemerkungen:

- 20 Die Glastemperatur wurde mit Hilfe eines DSC-Geräts DSC822 (Serie TA8200) der Firma Mettler-Toledo mit einem Autosampler TSO 801RO bestimmt. Das DSC-Gerät war mit einem Temperaturfühler FSR5 ausgerüstet.

Es wurde nach DIN 53765 gearbeitet.

- 25 Es wurde jeweils die zweite Aufheizkurve der Auswertung zu Grunde gelegt. Abkühlen jeweils auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ , 5 Minuten halten bei  $150^{\circ}\text{C}$ , anschließend Abkühlen auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ .

- 30 Die Teilchendurchmesserverteilung von erfindungsgemäß behandelten Pigmenten in partikulärer Form wurde mit Hilfe eines Gerätes Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt.

Beispiel 1

- 35 1 a) Vermischung eines Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff  
In einer Rührwerkskugelmühle wurden miteinander vermahlen:  
1800 g Pigment Blau 15:3

450 g  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$

24 g Glutardialdehyd

30 g Tetramethylolacetylendiharnstoff

3696 g destilliertes Wasser

- 5 Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

Man erhielt eine Mischung aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

- 10 Bei  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$  handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxyliertes Octadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

- 15 242 g Stearylalkohol und 0,1 mol KOH Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff anschließend entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkon-
- 20 stanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt und im Autoklaven bei 1 mbar 60 min entgast und das Reaktionsprodukt bei 70°C ausgefüllt. Die Ausbeute betrug 1337 g.

1 b) Dispergieren der Mischung aus 1 a) in Wasser

- 25 In einem 1,5-Liter-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 267 g der Mischung aus 1 a) mit 300 g destilliertem Wasser unter Rühren dispergiert.

Man erhielt eine Dispersion von Pigmentpartikeln in wässrigem Medium.

1 c) Polymerisation

- 30 Zur Dispersion aus 1 b) gab man 7,0 g 28 Gew.-% Natriumlaurylsulfat als wässrige Lösung und 40 g Styrol zu und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4,0 ein. Anschließend leitete man über einen Zeitraum von 15 Minuten Stickstoff durch die Dispersion. Anschließend wurde die Dispersion auf 85°C erwärmt. Danach wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) und 0,2 g  $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$  zugegeben.

35

Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf dem Pigment in partikulärer Form.



1 d) Hinzufügen einer Comonomeren-Emulsion und weitere Copolymerisation

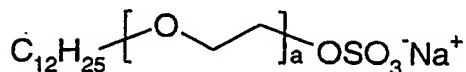
10 Minuten nach der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und HO-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Na aus

Schritt 1 c) wurde über einen Zeitraum von 135 Minuten eine Emulsion zugegeben, die

5 wie folgt zusammengesetzt war:

100 g vollentsalztes Wasser

12 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von



10 mit a = 3

6 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

80,0 g n-Butylacrylat

103,0 g Methylmethacrylat

15 2 g Acrylsäure

2 g Acrylamid als 50%ige Lösung in Wasser

Gleichzeitig mit Zulaufstart der vorstehend beschriebenen Emulsion wurde mit der Zu-

gabe einer Lösung von 6 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 50 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde

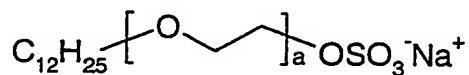
20 über einen Zeitraum von 195 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

Unmittelbar nach Zulaufende der vorstehend beschriebenen Emulsion dosierte man

einer weiteren Emulsion innerhalb von 45 Minuten, bestehend aus

25 80 g vollentsalztem Wasser

4 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von



mit a = 3

2 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

30 1,25 g Acrylsäure

62,0 g Methylmethacrylat, enthaltend eine Mischung aus Photoinitiatoren

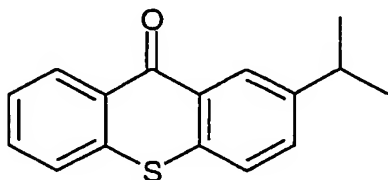
4,00 g FP1= Isopropylthioxanthon

3,00 g FP2= Ethyl-4-dimethylaminobenzoat

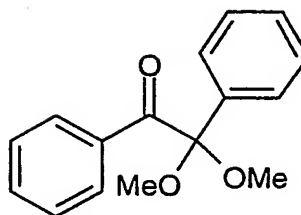
41

4,00 g FP3= Benzildimethylketal

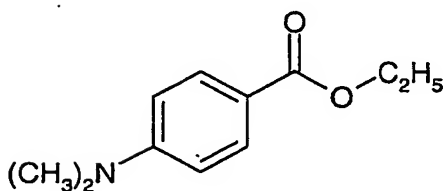
6,00 g FP4= Benzophenon



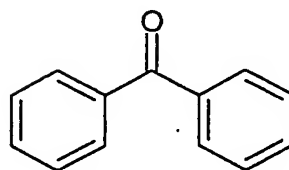
FP1



FP3



FP2



FP4

5

Unmittelbar vor Herstellung der Emulsion wurden die Photoinitiatoren FP1 bis FP4 in Methylmethacrylat gelöst.

10

Nach der Beendigung der Zugabe der zweiten vorstehend beschriebenen Emulsion wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur chemischen Desodorierung (Restmonomerenentfernung) simultan eine Lösung von 5 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 11 g destilliertem Wasser und eine Lösung von 3 g HO-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>Na in 12 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

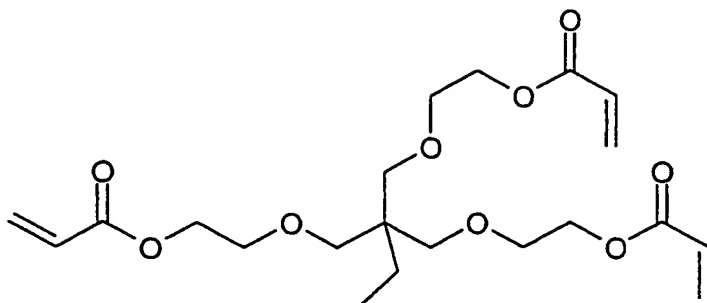
15

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak ein pH-Wert von 7 eingestellt.

20

Danach wurden als strahlungshärtbare Komponente 58 g Verbindung VI c.1 als Photovernetzer zur Dispersion tropfenweise zugegeben und die Dispersion bzw. Emulsion noch 20 Minuten gerührt. Am Schluss wurde zur Konservierung noch Biozid zugegeben (2 g Actizid MV Lösung von Thor Chemie mit 1,5% Wirkstoff, eine Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-3(2H)-isothiazolon („CIT“) und 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon („MIT“), verdünnt mit 50 g Wasser).

VI c.1:



VI c.1

5

Anschließend wurde die so erhältliche Dispersion über ein 120  $\mu$ m-Netz und danach über ein 15  $\mu$ m-Netz filtriert.

10

Man erhielt eine wässrige Dispersion, enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form. Der Feststoffgehalt betrug 35 Gew.-%, die dynamische Viskosität betrug 20 mPa·s. Die Bestimmung der Teilchendurchmesserverteilung ergab ein Maximum bei 130 nm.

#### Beispiel 2

15

2 a) Vermischung eines Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff  
In einer Rührwerkskugelmühle wurden miteinander vermahlen:

1800 g Pigment Gelb 138

450 g n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>H

24 g Glutardialdehyd

20

30 g Tetramethylolacetylendiarnstoff

3696 g destilliertes Wasser

Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

25

Man erhielt eine Mischung aus Pigmentpartikeln und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

#### 2 b) Dispergieren der Mischung aus 2 a) in Wasser

30

In einem 1,5-Liter-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und drei Dosiervorrichtungen wurden 267 g der Mischung aus 2 a) mit 300 g destilliertem Wasser unter Rühren dispergiert.

Man erhielt Dispersion 2 b) von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

## 2 c) Polymerisation

Man gab 7,0 g 28 Gew.-% Natriumlaurylsulfat als wässrige Lösung und 40 g Styrol zu Dispersion 2 b) von Pigment in partikulärer Form und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4,0 ein. Anschließend leitete man über einen Zeitraum von 15 Minuten Stickstoff durch die Dispersion. Anschließend wurde die Mischung auf 85°C erwärmt. Danach wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) und 0,2 g zugegeben.

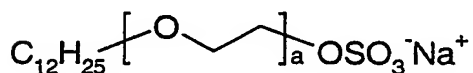
Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf den Pigmentpartikeln.

## 2 d) Hinzufügen einer Comonomeren in Form von Emulsionen und Copolymerisation

10 Minuten nach der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und HO-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Na aus Schritt 2 c) wurde über einen Zeitraum von 135 Minuten eine Emulsion zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

100 g vollentsalztes Wasser

12 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von



mit  $a = 3$

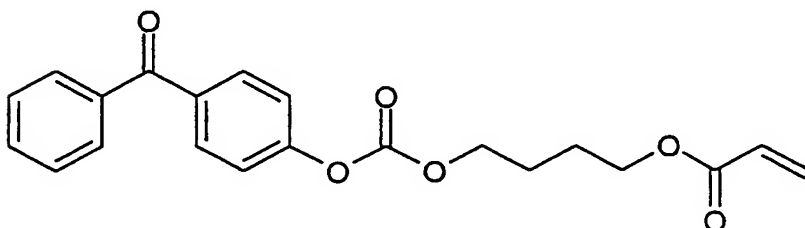
6 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

80,0 g n-Butylacrylat

103,0 g Methylmethacrylat

2 g Acrylsäure

9 g einer Lösung von 3 g einpolymerisierbarem Photoinitiator P 2.1 in 6 g Xylol-Isomerengemisch



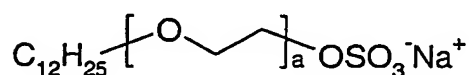
P 2.1

Gleichzeitig mit Zulaufstart der vorstehend beschriebenen Emulsion wurde mit der Zugabe einer Lösung von 6 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 50 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 195 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

5

Unmittelbar nach Zulaufende der vorstehend beschriebenen Emulsion dosierte man eine weiteren Emulsion innerhalb von 45 Minuten, bestehend aus  
80 g vollentsalztem Wasser  
4 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von

10



mit  $a = 3$

2 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

1,25 g Acrylsäure

15

62,0 g Methymethacrylat

(enthaltend eine Mischung aus Photoinitiatoren: P1,P2, P3, P4)

4,00 g FP1= Isopropylthioxanthon

3,00 g FP2= Ethyl-4-dimethylaminobenzoat

4,00 g FP3= Benzildimethylketal

20

6,00 g FP4= Benzophenon

Unmittelbar vor Herstellung der Emulsion wurden die Photoinitiatoren FP1 bis FP4 in Methymethacrylat gelöst .

25

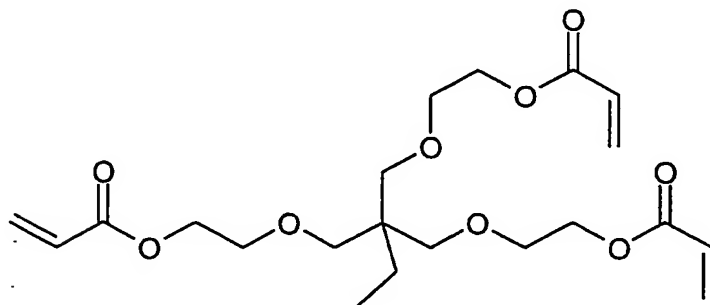
Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur chemischen Desodorierung (Restmonomerenentfernung) simultan eine Lösung von 5 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 11 g destilliertem Wasser und eine Lösung von 3 g  $\text{HO-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{Na}$  in 12 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

30

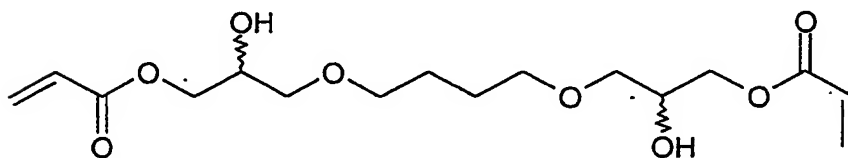
Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak ein pH-Wert von 7 eingestellt. Man erhielt eine Dispersion.

45

Danach wurden 58 g einer Mischung von strahlungshärtbaren Komponenten (Photovernetzern) VI c.1 und VI d.2, Gewichtsverhältnis 1:1, zur Dispersion tropfenweise zugegeben und die Dispersion noch 20 Minuten gerührt.



VI c.1



VI d.1

Danach wurde zur Konservierung Biozid zugegeben (2 g Actizid MV Lösung von Thor Chemie mit 1,5% Wirkstoff, Mischung aus CIT und MIT, verdünnt mit 50 g Wasser).

Anschließend wurde die so erhältliche Dispersion über ein 120  $\mu$ m-Netz und danach über ein 15  $\mu$ m-Netz filtriert.

Man erhielt eine wässrige Dispersion, enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form. Der Feststoffgehalt betrug 35 Gew.-%, die dynamische Viskosität betrug 18 mPa·s. Die Bestimmung der Teilchendurchmesserverteilung ergab ein Maximum bei 156 nm.

3. Herstellen und Verdrucken von Tinten, enthaltend erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form.

### 3.1. Herstellung von Tinte 3.1

Aus einer nach Beispiel 1 hergestellten Dispersion wurde eine Ink-Jet-Tinte nach dem folgenden Rezept durch Vermischen der folgenden Komponenten formuliert.

27g Dispersion von erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form nach 1 (entsprechend 10,2 g Feststoff)

1,0 g Harnstoff

3,0 g  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O-H}$  (n-Butyltriglykol)

0,25 g 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol

16,0 g Glycerin

0,25 g Ethylenglykol

52,5 g vollentsalztes Wasser

5

Die Mischung wurde gerührt. Man erhielt die erfindungsgemäße Tinte 3.1 und füllte sie in Ink-Jet-Kartuschen.

10 Die erfindungsgemäße Tinte 3.1 zeigte eine dynamische Viskosität von 4 mPa·s, gemessen bei 25°C, und war zum Verdrucken in gängigen Druckern geeignet.

Nach dem Einbau der Kartusche in einen Piezo-Drucker (Epson 3000) wurde die erfindungsgemäße Tinte 3.1 auf Baumwolle (100% Baumwolle, 250 g/m<sup>2</sup>) in Form von Mustern verdruckt.

15 Nach Trocknen bei 100° C und sofortiger UV-Belichtung (2 x 120 W / cm, 10 m/min, UV-Spektrum von 250-450 nm) zeigte die bedruckte Baumwolle hervorragende Gebrauchsechtheiten.

Reibechtheit trocken: 4-5 (unbelichtet 2-3)

Reibechtheit nass: 3-4 (unbelichtet 2)

20 Waschechtheit: 4 (unbelichtet 2-3)

Die Reibechtheiten wurden nach DIN 54021, die Waschechtheit nach DIN 54011 bestimmt.

Herstellen von Tinte 3.2

25 Beispiel 3.1. wurde wiederholt, jedoch wurde erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form aus Beispiel 2) statt Beispiel 1) eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Tinte 3.1 zeigte eine dynamische Viskosität von 4 mPa·s, gemessen bei 25°C, und war zum Verdrucken in gängigen Druckern geeignet.

30

Nach dem Einbau der Kartusche in einen Piezo-Drucker (Epson 3000) wurde die erfindungsgemäße Tinte 3.2 auf Baumwolle (100% Baumwolle, 250 g/m<sup>2</sup>) in Form von Mustern verdruckt.

35 Nach Trocknen bei 100° C und sofortiger UV-Belichtung (2 x 120 W / cm, 10 m/min, UV-Spektrum von 250-450 nm) zeigte die bedruckte Baumwolle hervorragende Gebrauchsechtheiten.

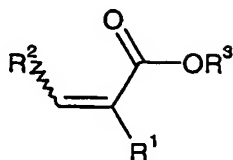
## Patentansprüche

## 1. Formulierung, enthaltend

- 5 (A) mindestens ein Pigment in partikulärer Form, das nach einem Verfahren behandelt worden ist, welches die folgenden Schritte umfasst:
- 10 (a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- 15 (b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium,
- 20 (c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- (d) Zufügen mindestens eines zweiten Comonomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Copolymerisation, und
- (B) mindestens eine strahlungshärtbare Komponente.
- 25 2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei strahlungshärtbaren Komponente (B) um mindestens ein Molekül mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen handelt.
- 30 3. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt d) mindestens ein Comonomer zufügt, das als Photoinitiator dient.
4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glasstemperatur  $T_g$  von über 0°C hergestellt wird.
- 35 5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pigmenten in partikulärer Form um organische Pigmente handelt.
- 40 6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Monomer in Schritt c) um eine vinylaromatische Verbindung oder um eine Verbindung der allgemeinen Formel I



2



handelt, wobei in Formel I die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>1</sup> gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

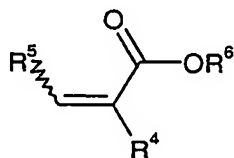
R<sup>2</sup> gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>3</sup> gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl.

7. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ersten Mischung von Comonomeren in Schritt c) um eine Mischung aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I handelt.

8. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Verbindung der allgemeinen Formel I R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff wählt.

9. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt d) als Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel II zufügt,



wobei die Variablen in Formel II wie folgt definiert sind:

R<sup>4</sup> gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>5</sup> gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>6</sup> gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl.

10. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Monomer der allgemeinen Formel II enthält.

11. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff oder Methyl und R<sup>5</sup> gleich Wasserstoff gewählt werden.

12. Formulierung nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Mischung aus Comonomeren in Schritt d) mindestens

## 3

ein Comonomer zufügt, ausgewählt aus vinylaromatischer Verbindung und einer Verbindung der allgemeinen Formel I.

- 5 13. Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- (C) mindestens einen Weichmacher enthalten.
- 10 14. Verwendung von Formulierungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Kolorierung von Substraten.
- 15 15. Verfahren zur Kolorierung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man Substrate mit mindestens einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 kontaktiert und danach aktinischer Strahlung aussetzt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch Einwirken von aktinischer Strahlung eine Härtung bewirkt.
- 20 17. Kolorierte Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16.
18. Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, enthaltend mindestens eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 25 19. Druckpasten für den Textildruck, enthaltend mindestens eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 30 20. Pigmente in partikulärer Form, die nach einem Verfahren behandelt worden sind, welches die folgenden Schritte umfasst:
- 35 (a) Vermischen eines oder mehrerer Pigmente in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- (b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- 40 (c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- (d) Hinzufügen einer zweiten Mischung von Comonomeren und Copolymerisation,

wobei die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Comonomer enthält, das für die Durchführung einer Strahlungshärtung geeignete Molekülgruppen trägt.

## Zusammenfassung

## Formulierungen und ihre Verwendung bei der Kolorierung von Substraten

## 5 Formulierungen, enthaltend

(A) mindestens ein Pigment in partikulärer Form, das nach einem Verfahren behandelt worden ist, welches die folgenden Schritte umfasst:

- 10 (a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- (b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium,
- 15 (c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- (d) Zufügen mindestens eines zweiten Comonomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Copolymerisation,
- 20 und

(B) mindestens eine strahlungshärtbare Komponente.

25